

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



EP99/07847

REC'D	09 DEC 1999
WIPO	PCT

Bescheinigung

4 A5

Die L. Brüggemann KG in Heilbronn/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Mit Kupferkomplexen und organischen Halogenverbindungen stabilisierte Polyamidzusammensetzung"

am 15. Oktober 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 08 L und C 08 G der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 17. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Weihmayr



Aktenzeichen: 198 47 627.2

Mit Kupferkomplexen und organischen Halogenverbindungen stabilisierte Polyamidzusammensetzung

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte Polyamidzusammensetzungen.

Polymere werden in der Hitze leicht durch Oxidation abgebaut, was zur Versprödung des Materials und zum mechanischen Versagen der daraus hergestellten Produkte führt. Man setzt daher bestimmte chemische Verbindungen zu, die den Versprödungszeitpunkt in unterschiedlicher Wirksamkeit hinausschieben können. Diese sogenannten Antioxidantien sind meistens auf Basis von Phenol- Amin- oder Phosphor-Derivaten aufgebaut. Spezielle Varianten von Antioxidantien sind auch bei Polyamiden im Einsatz. Die hierbei besonders wirksame Stoffklasse, die bei anderen Polymeren keine Wirksamkeit hat, sind die sogenannten Kupferstabilisatoren.

Derartige Stabilisierungssysteme sind seit langem bekannt und werden in großem Maße bei der Herstellung von Polyamiden eingesetzt, z.B. für Polyamidfasern, aus denen Reifencord hergestellt wird, sowie für Polyamidspritzgußteile für technische Anwendung, besonders im Maschinenbau (PKW) und der Elektroindustrie (Schalter, Leiterplatten).

Diese Kupferstabilisatoren bestehen in der Regel aus zwei Komponenten, nämlich einem Gemisch von Kupferverbindungen und speziellen Halogensalzen. Die üblichen Kupferverbindungen sind die Kupfer(I)halogenide sowie Kupfersalze, wie Kupferacetat, Kupfersulfat oder Kupferstearat, und die Kupferkomplexe, beispielsweise Kupferacetylacetonat. Damit diese Verbindungen als Antioxidantien wirksam sind, müssen Halogenverbindungen in großem Überschuß zugegeben werden. Verwendet werden dabei insbesondere Kaliumiodid aber auch

Kaliumbromid. Die verwendete Menge ist dabei üblicherweise so gewählt, daß das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 5-15 beträgt. Die empfohlene Zugabemenge liegt in der Regel bei 30 bis 200 ppm Kupfer, d.h. 150 bis 3000 ppm Halogen.

Diese Kupferstabilisatoren führen zu stabilisierten Polyamidprodukten, die kurzfristig von 150 bis 180°C thermisch belastet werden können, ohne daß durch Luftsauerstoff bis zur Versprödung abgebaut wird. Die Haltbarkeit bei 150°C kann 1000 bis 2000 Stunden bis zum Abfall der mechanischen Eigenschaftswerte auf 50% des Ausgangswertes betragen.

Allerdings weisen die herkömmlichen Kupferstabilisatorsysteme einige schwerwiegende Nachteile auf.

Polyamide nehmen im Gebrauchszustand (konditioniert) ca. 3% Wasser auf. Dadurch werden bei Temperaturwechseln wasserlösliche Bestandteile aus dem Polyamid an die Oberfläche extrahiert, was zu einer Belagsbildung führt. Werden nun Kupfer-, Kalium- oder andere lösliche Halogenide eingesetzt, kommen diese an die Oberfläche und bilden einen hygrokopischen, meist sauer reagierenden Belag. Hierdurch wird die Kriechstromfestigkeit beeinträchtigt. Bei elektrischen Bauteilen kann es hierdurch zum Versagen kommen. Beim Kontakt mit Metallen kommt es an diesen Kontaktstellen zu verstärkter Korrosion. Auflagen der Auto- und Elektroindustrie im Hinblick auf Kriechstromfestigkeit lassen sich so nur noch schwer erfüllen.

Bei der Herstellung stabilisierter Polyamide muß unbedingt darauf geachtet werden, daß die zum Einsatz kommenden Stabilisatoren sehr feinteilig sind und sehr gleichmäßig in die Polyamidmasse eingearbeitet werden. Ein Problem stellt hierbei die Agglomerationsneigung der üblicherweise verwendeten Stoffe dar. Die Ausgangsrohstoffe müssen daher feinvermahlen und gegen Reagglomeration geschützt werden. Die Zugabe selber läßt sich bei den üblicherweise verwendeten geringen Mengen nur schwer kontrollieren, daher wird meistens ein Vorkonzentrat

(Masterbatch) hergestellt, das dann zugegeben wird. Auch dann ist eine derartige heterogene Vermischung von festen Partikeln in einer Schmelze nie optimal, verglichen mit dem hypothetischen Fall, daß der Stabilisator selbst unter den Verarbeitungsbedingungen aufschmelzen würde und homogen verteilbar wäre. Die kristallinen Partikel der Stabilisatorsalze beeinflussen die physikalischen Kennwerte der Polyamide auch dann negativ, wenn sie sehr fein verteilt sind. Dies beruht nicht nur auf möglichen Inhomogenitäten bei der Verteilung, sondern auch darauf, daß feine Partikel in Polyamiden als Kristallisationskeime wirken und so eine erhöhte Kristallinität in Polymeren hervorrufen, was zu teilweise unerwünschten Nebenwirkungen führt. So kann die Schlagzähigkeit um 20 bis 30% gegenüber dem Ausgangswert der nicht stabilisierten Polyamidzusammensetzung abfallen.

Kupferverbindungen rufen weiterhin in Polyamiden nach deren Konditionierung meist eine blaue oder grünliche Verfärbung hervor. Bei glasfaserverstärkten Typen kann durch die starke Scherung bei der Verarbeitung zusätzlich eine Braunverfärbung durch die Bildung von Kupferoxid auftreten. Besonders störend sind die während eines Produktionszyklus auftretenden Farbschwankungen, was den Einsatz so hergestellter Compounds für farbneutrale oder bunt eingefärbte Produkte nicht oder nur eingeschränkt zuläßt. Deswegen werden solche Polyamidtypen überwiegend schwarz eingefärbt eingesetzt.

Kupfersalz/Halogensalz-Stabilisatoren werden oft schon während der Polymerisation als wässrige Lösung zugegeben, um so die Dispergierung zu optimieren. Ein Nachteil ist hierbei aber, daß es zu Ablagerungen von metallischem Kupfer oder Kupfer-oxiden an den Metalloberflächen der Kessel und der Schmelzaustragungsextruder kommt, wodurch es zu Farbschwankungen und dadurch zu Produktionsunterbrechungen kommt. Beim Faserspinnen treten ferner häufig Ablagerungen an den Düsen auf, was zu Abrissen und zu zusätzlichen Stillstandszeiten führt.

vorgeschlagen.

Im Hinblick auf diese Nachteile wurden verschiedene Verbesserungen

Weiterhin ist die Haltbarkeit der mit konventionellen Stabilisatoren stabilisierten Polyamide bei Temperaturen oberhalb von 150°C nicht ausreichend.

4
MOS-11-99

Weiterhin steht die vorliegende Erfindung eine stabilisierte Polyamidzusammen-
setzung zur Verfüigung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindes-
tens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptoen-
imidazolverbinding enthalten ist, welcher Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäß stabilisierte
Polyamidzusammensetzung in der Lage ist, die Nachteil des Standards der Technik
wichtigend zu vermeiden. Die Nachteil des Standards der Technik, d.h. mangelnde
Krebstromfestigkeit, ungenügende Dauерstabilität bei Temperaturn oberhalb von
150°C sowie unerwünschte Verfärbung des stabilisierten Polyamidproduktes, treten
bei der erfindungsgemäß stabilisierten Polyamidzusammensetzung nicht oder nur
in verschwindend geringem Maße auf.

Erfindungsgemäß konnen alle üblichen Polyamide eingesetzt werden. Polyamide
sind Polymere mit wiederkehrenden Carbonylgruppen
-CO-NH- in der Hauptkette. Sie bilden sich aus
(a) Aminocarbonsäuren oder deren funktionalien Derivaten, z.B.

Lactamen, oder aus

(b) Diaminen und Dicarbonsäuren oder deren funktionalien Derivaten.

Erfindungsgemäß können aber auch alle weiteren Polyamide stabilisiert werden,
beispielweise Copolyamide oder Blockcopolymer von Polyamiden mit Polyester. Es
ist auch möglich Blends aus Polyamiden mit anderen Polymeren zu verwenden.

Besonders bevorzugt sind dabei Polyamid 6 sowie Polyamid 66.

M 05 · 11 · 00

Die erfindungsgemäß eingesetzten Komplexe des Kupfers werden üblicherweise durch Reaktion von Kupfer(I)ionen mit den Phosphin- bzw. Mercaptobenzimidazolverbindungen gebildet. Beispielsweise können diese Komplexe durch Umsetzung von Triphenylphosphin mit einem in Chloroform suspendierten Kupfer(I)halogenid erhalten werden (G. Kosta, E. Reisenhofer und L. Stafani, J. Inorg. Nucl. Chem. 27 (1965) 2581). Es ist aber auch möglich, Kupfer(II)verbindungen mit Triphenylphosphin reduktiv umzusetzen, um so die Kupfer(I)additionsverbindungen zu erhalten (F.U. Jardine, L. Rule, A.G. Vohrei, J. Chem. Soc. (A) 238-241 (1970)).

Die erfindungsgemäß verwendeten Komplexe können aber auch durch jedes weitere geeignete Verfahren hergestellt werden. Geeignete Kupferverbindungen zur Herstellung dieser Komplexe sind die Kupfer(I)-oder Kupfer(II)salze der Halogenwasserstoffsäuren, der Cyanwasserstoffsäure oder die Kupfersalze der aliphatischen Carbonsäuren. Beispiele für geeignete Kupfersalze sind Kupfer(I)chlorid, Kupfer(I)bromid, Kupfer(I)iodid, Kupfer(I)cyanid, Kupfer(II)chlorid, Kupfer(II)acetat oder Kupfer(II)stearat.

Besonders bevorzugt sind dabei Kupfer(I)iodid sowie Kupfer(I)cyanid.

Prinzipiell sind alle Alkyl- oder Arylphosphine geeignet. Beispiele erfindungsgemäß einsetzbarer Phosphine sind Triphenylphosphin sowie die substituierten Triphenylphosphine, Trialkylphosphine, aber auch Diarylphosphine sind einsetzbar. Ein Beispiel einer geeigneten Trialkylphosphins ist Tris-(n-butyl)phosphin. Triphenylphosphin ist aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht bevorzugt. Generell sind aber die Triphenylphosphinkomplexe stabiler als die Trialkylphosphinkomplexe.

Beispiele geeigneter Komplexe lassen sich durch die folgenden Formeln darstellen:

$[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_3 \text{X}]$, $[\text{Cu}_2\text{X}_2(\text{PPh}_3)_3]$, $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)\text{X}]_4$ sowie $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2\text{X}]$, wobei X ausgewählt ist aus Cl, Br, I, CN, SCN oder 2-MBI.

M 25 · 10 · 09

Erfnungsgemäß einsetzbare Komplexe können aber auch zusätzlich noch weitere Komplexliganden enthalten. Beispiele davon sind Bipyridyl (z.B. CuX (PPh₃) (bipy), wobei X Cl, Br oder I ist), Bichinolin (z.B. CuX (PPh₃) (biquin), wobei X Cl, Br oder I ist) sowie 1,10-Phenanthrolin, o-Phenylenbis(dimethylarsin), 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan und Terpyridyl.

Diese Komplexe sind im allgemeinen elektrisch nicht leitend und diamagnetisch. Sie sind üblicherweise farblos und fallen als wasserunlösliche Kristalle an, die unzersetzt schmelzen. In polaren organischen Lösungsmitteln, wie DMF, Chloroform und heißem Ethanol, sind die Komplexe leicht löslich. Die Schmelzpunkte dieser Komplexe liegen im Bereich von 150 bis 170°C. Die tetrameren Kupferkomplexe haben deutlich höhere Schmelzpunkte von 210 bis 270°C. Bevorzugt sind Cu-Komplexe mit möglichst wenig Phosphinliganden, vom wirtschaftlichen Standpunkt aus. Bevorzugt sind daher insbesondere die tetrameren Komplexe.

Die organische Halogenverbindung kann irgendeine organische Halogenverbindung sein. Im Hinblick auf Verarbeitungsstabilität sowie zur Verhinderung von Versprödung durch Austreten der organischen Halogenverbindung aus der stabilisierten Polyamidzusammensetzung sollte das Molekulargewicht der organischen Halogenverbindung so gewählt sein, daß die Verbindung nicht zu leicht flüchtig ist. Eine nicht zu geringe Flüchtigkeit ist auch vorteilhaft im Hinblick auf Arbeitsplatzsicherheit sowie im Hinblick auf die toxikologische Einordnung der stabilisierten Polyamidzusammensetzungen. Solch leicht flüchtige organische Halogenverbindungen weisen darüberhinaus eine nachteilige starke Verfärbungsneigung auf, obwohl auch sie die sonstigen Stabilisatoranforderungen erfüllen.

Bevorzugt als organische Halogenverbindungen sind insbesondere bromhaltige Verbindungen und/oder aromatische Verbindungen.

Im allgemeinen sind aber alle organischen Halogenverbindungen verwendbar. Beispiele geeigneter organischer Halogenverbindungen sind aromatische Verbindungen, wie Dekabromdiphenyl, Dekabromdiphenolether, chlorierte bzw. bromierte Styrololigomere,

M 66 · 11 · 99

Polydibromstyrol, Tetrabrombisphenol-A, Tetrabisphenol-A-Derivate, wie beispielsweise Epoxyderivate, wie BEB 6000 sowie BEB 500C deren Formeln unten gezeigt sind, sowie chlorierte Dimethanodibenzo(a,e)cyclooktenderivate. Beispiele geeigneter aliphatischer Verbindungen sind Chlorparaffin, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polytetrafluoroethylen oder Fluorkautschuk.

Geeignet sind auch organische Verbindungen, die weitere Heteroatome enthalten. Beispiele solcher Verbindungen sind halogenierte aliphatische Phosphate, halogenierte aromatische Phosphate sowie halogenhaltige organische Verbindungen, die Schwefel oder Stickstoffatome aufweisen. Beispiele geeigneter Phosphate sind Tris(tribromneopentyl)phosphat (Phosphat 1) sowie Dibromdioxaphosphorinanderivate und chlorhaltige Polyphosphonate.

Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination eingesetzt werden.

Liegen Kohlenstoff-Halogenbindungen im Komplex des Kupfers vor, so sind sie bevorzugt Kohlenstoff-Brombindungen. Insbesondere bevorzugt sind dabei die Verbindungen die TPP-Br₆ oder 2-MBI-Br₂ enthalten, insbesondere TPP-Br₆/CuJ. Prinzipiell sind aber alle zuvor beschriebenen Phosphine und Komplexliganden auch hier verwendbar, unter der Voraussetzung, daß die Phosphine halogeniert sind.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen weisen gegenüber den bekannten stabilisierten Polyamiden einige wesentliche Vorteile auf.

Die Menge an Kupferkomplex, die in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen verwendet wird, ist nicht beschränkt, solange die mechanischen Eigenschaften des Polyamids nicht negativ beeinträchtigt werden. Überlicherweise liegt sie zwischen 10 und 1000 ppm Kupfer, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung. Bevorzugt werden 20 bis 700, insbesondere bevorzugt 50 bis 150 ppm Kupfer eingesetzt.

Die Zugabemenge für die halogenhaltige organische Verbindung unterliegt keiner besonderen Beschränkung. Üblicherweise werden solche Mengen zugegeben, daß 50

bis 30.000 ppm Halogen, bezogen auf die Gesamtzusammensetzung, eingesetzt werden. Bevorzugt werden 100 bis 10.000, insbesondere bevorzugt 500 bis 1.500 ppm Halogen eingesetzt.

So ergibt sich im allgemeinen ein Verhältnis von Kupfer zu Halogen in den stabilisierten Polyamidzusammensetzungen von 1:1 bis 1:3000. Bevorzugt ist der Bereich von 1:2 bis 1:100, insbesondere bevorzugt von 1:5 bis 1:15 (jeweils Molverhältnis).

Höhere Zugaben führen im allgemeinen zu keiner Verbesserung der Stabilisatorwirkung, Polyamide mit mehr als 5% halogenierten organischen Verbindungen weisen eine deutlich schlechtere Stabilität auf. Sie zeigen vermehrte Spaltung von Polymerketten, was zu vorzeitiger Versprödung der Bauteile und starker Verfärbung führt. Bevorzugt liegt der Gehalt an halogenierten organischen Verbindungen bei weniger als 3 Gew.-%, insbesondere bevorzugt bei weniger als 1 Gew.-%.

Zunächst ist die Wärmestabilität bei Temperaturen oberhalb von 150°C stark verbessert. Weiterhin sind die stabilisierenden Komponenten nicht in Wasser löslich, d.h. auch nicht mit Wasser extrahierbar. Dadurch haben die erfindungsgemäßigen Polyamidzusammensetzungen gegenüber salzhaltigen Stabilisatoren den Vorteil, daß sie in Polyamiden für elektrische Bauteile eingesetzt werden können. Da keine Salze, die die Leitfähigkeit erhöhen würden, vorhanden sind oder während der Gebrauchs-
dauer an die Oberfläche der Bauteile kommen können, sind die Bedingungen einer hohen Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert) und hohen Durchschlagfestigkeit, wie sie von naturreinen Polyamiden erfüllt werden, auch durch die erfindungsgemäßigen Polyamidzusammensetzungen erfüllt.

Die Kriechstromfestigkeit, die als CTI-Wert bestimmt wird, wird durch die erfindungsgemäßigen Zusammensetzungen stark verbessert. Dadurch wird der Einsatzbereich der erfindungsgemäßigen Polyamidzusammensetzungen auf Bauteile ausgeweitet, die im Bereich der Elektro- bzw. Elektronikindustrie eingesetzt werden.

M 25 · 11 · 99

Polyamide für elektrische Bauteile sollten CTI-Werte von 600, mindestens aber 550 aufweisen. Dieser Wert wird von reinem Polyamid erreicht. Der CTI-Wert wird in Übereinstimmung mit der DIN-IEC 112 bestimmt.

Bei Verwendung herkömmlicher Kupfer/Halogensalzstabilisatorsysteme kommt es dagegen häufig zu Ausfällen durch Kurzschlüsse, besonders auch auf Grund der zunehmenden Miniaturisierung im Apparatebau. Gleichzeitig wird eine sehr gute Versprödungsstabilität bei Dauerwärmelastizität verlangt, die bei Polyamiden bislang nicht gleichzeitig mit der hohen Kriechstromfestigkeit erreicht werden konnte.

Stabilisatoren auf Basis sterisch gehinderter Phenole, Phosphite oder Amine, die die elektrischen Anforderungen erfüllen, ergeben nicht die erforderliche Langzeitstabilität. Diese konnte nur durch KJ- oder KBr-haltige Stabilisatoren erhalten werden. Man konnte also zur Erreichung der geforderten Dauerwärmestabilität nicht auf diese herkömmlichen Kupferstabilisatoren verzichten, obwohl die Anforderung an die elektrischen Eigenschaften nicht erfüllbar waren. Durch die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch diese gestiegenen Anforderungen erfüllbar. Die elektrischen Eigenschaften der Polyamide verändern sich durch die Zugabe der stabilisierenden Komponenten nicht, während gleichzeitig die erforderliche Dauerwärmestabilität erreicht wird.

Die stabilisierenden Komponenten lösen sich bei der Verarbeitung sehr gut in der Polyamidschmelze auf, d.h. es erfolgt eine sehr gute Dispergierung und homogene Verteilung. Das vereinfacht die Herstellung dieser Polyamidzusammensetzungen. Gleichzeitig sind die stabilisierenden Komponenten sehr gut mit allen Arten an Polyamiden verträglich. So kommt es nicht zu Ausblühungen an den Kunststoffverarbeitungsmaschinen (Düsen, Schnecken, Formen) sowie an den gefertigten Kunststoffteilen bzw. -fasern. Zusätzlich führt diese sehr gute Dispersion zu verbesserten mechanischen Eigenschaften, wie Schlagzähigkeit, im Vergleich mit konventionellen Salzstabilisatoren, beispielsweise CuJ, KJ, KBr.

Weiterhin zeigen die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen praktisch keine Verfärbung durch die stabilisierenden Komponenten. Hierdurch ist es möglich, mit

M 25 · 10 · 09

Pigmenten eingefärbte Polyamide zu erhalten, ohne daß es zu Farbverschiebungen kommt. Sogar mit TiO₂-Pigmenten eingefärbte Teile behalten ihr strahlendes Weiß bei.

Dies eröffnet eingefärbten Polyamiden ein zusätzliches Anwendungsfeld dort, wo eine erhöhte Dauerwärmestabilität erforderlich ist, wie sie bislang nur mit herkömmlichen Stabilisatoren annähernd erreichbar war, wo diese aber wegen ihrer verfärbenden Eigenschaften bisher nicht verwendet werden konnten. Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen haben somit den Vorteil, daß sie höhere Dauertemperaturstabilität zeigen als andere stabilisierte Polyamidzusammensetzungen und gegenüber diesen auch wenig oder sogar gar nicht verfärbend sind.

Zur Färbung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen eignen sich alle üblichen Pigmente, wie beispielsweise Titandioxid, Bleiweiß, Zinkweiß, Litopone, Antimonweiß, Ruß, Eisenoxidschwarz, Manganschwarz, Kobaltschwarz, Antimonschwarz, Bleichromat, Mennige, Zinkgelb, Zinkgrün, Cadmiumrot, Kobaltblau, Berliner Blau, Ultramarin, Manganviolett, Cadmiumgelb, Schweinfurtergrün, Molybdänorange und -rot, Chromorange und -rot, Eisenoxidrot, Chromoxidgrün, Strontiumgelb, Chromoxidgrün, Molybdänblau, Kreide, Ocker, Umbra, Grünerde, Terra di Sienna gebrannt und Graphit.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ist die verbesserte UV-Stabilisierung von Polyamiden. Der Einsatz von herkömmlichen UV-Stabilisatoren, insbesondere von sogenannten HALS(Hindered Aminic Light Stabilizer)-Typen, ergibt eine hervorragende Langzeitstabilisierung von Polyamiden, die im Freien unter Einwirkung von Sonne und Regen eingesetzt werden, wie beispielsweise Fasern für Kunstrasen oder Türgriffe oder Rückspiegelgehäuse bei PKW's, die mit herkömmlichen Systemen bisher nicht zu erreichen war. Herkömmliche Stabilisatorsysteme haben den Nachteil, daß sich bei der Dauerwitterung an der Oberfläche der Polyamidteile ein weißlicher oder gelblicher Belag bildet. Dieser Belag besteht aus wasserextrahierbaren Bestandteilen (Salzen). Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeigen diesen Nachteil nicht; es bildet sich keinerlei Belag. Außerdem erhält man deutlich längere Standzeiten bis zu einer mechanischen Schädigung der Teile, als es bisher möglich war. Übliche Stabilisatorkombinationen von

HALS-UV-Verbindungen mit Antioxidantien auf Basis von sterisch gehinderten Phenolen und organischen Phosphiten, die allgemein verwendet werden, erreichen bestenfalls 50% der hier gefunden Werte.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen sind auch hervorragend im Hinblick auf ihre Hydrolysestabilität. Sie sind verbessert in Langzeitstabilität unter sauren und alkalischen Bedingungen, gegenüber Salzlösungen, Glykol-Wasser-Gemischen sowie gegenüber heißen Fetten und Ölen und organischen Lösungsmitteln. Das heißt, der üblicherweise unter diesen Bedingungen schnell auftretende Verlust der mechanischen Festigkeit (Schlagzähigkeit, Zugfestigkeit) sowie die Versprödungsneigung der Polyamide sind drastisch verringert und die Dauergebrauchsfähigkeit deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen können weiterhin ohne Einschränkung mit anderen Additiven kombiniert werden, wie beispielsweise mit Gleitmitteln, Weichmachern, Kristallisationsbeschleunigern und Pigmenten, ohne daß der gewünschte Stabilisierungseffekt beeinträchtigt wird. In einigen Fällen werden auch die verwendeten Additive gegen thermischen Abbau und Verfärbung in Polyamiden stabilisiert, d.h. mit Weichmachern, wie BBS, oder Wachsen, wie Montanaten, ausgerüstete Polyamide neigen nicht mehr so stark zur Vergilbung, wenn sie in den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen enthalten sind.

Polyamide, die mit Glasfasern, Glaskugeln, Mineralien oder sonstigen Verstärkungsmitteln ausgerüstet sind, zeigen gegenüber mit herkömmlichen Stabilisatoren stabilisierten Polyamidzusammensetzungen ganz erheblich verbesserte Dauerwärmealterungsstabilität.

Die erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen zeigen ihre verbesserte Stabilität insbesondere bei der Herstellung von Polyamidfasern. Aufgrund der vollständigen Löslichkeit der stabilisierenden Komponenten sowie der guten Verträglichkeit mit der Polyamidschmelze sind auch hohe Zugaben bis zu 1000 ppm Kupfer und mehr ohne Verarbeitungsprobleme möglich. Bei herkömmlichen

Kupfer/Halogen-salzen-Stabilisatorsystemen ist dies bisher nicht möglich, ohne daß es zu Ablagerungen an den Spinndüsen kommt, wodurch die Fäden beim Spinnen reißen.

Ferner kommt es zu Ablagerungen von Kupferverbindungen, z.B. braunen Kupferoxiden, am Extruder, die sich nur schwer entfernen lassen und ebenfalls zu Produktionsstörungen führen. Bei den erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen treten diese Nachteile nicht auf; das Verspinnen der Polyamidschmelze wird in keiner Weise beeinträchtigt. So ist es möglich, das Produktionskampagnen über Tage und sogar mehrere Wochen ohne unliebsame Unterbrechungen durchgefahren werden können. Dies ist ein großer Kostenvorteil bei der Produktion.

Das Spinnen von PA-Fasern erfolgt üblicherweise aus der Schmelze. Dazu wird üblicherweise zunächst das Polyamid aufgeschmolzen, gegebenenfalls mit Additiven versetzt, und dann durch Spinndüsen gepresst. Anschließend erfolgt die Aushärtung der Fasern durch Abkühlen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen erfolgt im allgemeinen durch Mischen mindestens eines Polyamids mit mindestens einer Kupferbindung und mindestens einer halogenhaltigen organischen Verbindung, die, wie in Anspruch 1 angegeben, definiert sind.

Dabei ist es möglich, die Komponenten in üblichen Mischeinrichtungen direkt miteinander zu vermischen, d.h. Polyamid und Stabilisatorkomponente werden miteinander aufgeschmolzen und vermischt. Bevorzugt wird allerdings zunächst das Polyamid aufgeschmolzen und anschließend die Stabilisatorkomponente eingemischt. Insbesondere bevorzugt ist es, die Stabilisatorkomponente in Form einer Vormischung (Masterbatch) zum aufgeschmolzenen Polyamid zuzugeben. Dies vereinfacht insbesondere die Dosierung der stabilisierenden Komponenten.

Geeignete Mischvorrichtungen sind dem Fachmann geläufig und umfassen Mischwalzwerke, diskontinuierlich arbeitende Innenmischer und Kneter, kontinuierlich arbeitende Extruder und Kneter sowie statische Mischer. Bevorzugt ist dabei der Einsatz von kontinuierlich arbeitenden Extrudern, sowohl Einschnecken- als auch

Doppelschneckenextruder, die eine gute Vermischung ermöglichen. Dabei wird üblicherweise das Polyamid zunächst im Extruder aufgeschmolzen, die stabilisierende Komponente kann dann durch geeignete Öffnungen eindosiert werden. Diese Verfahren sowie die dazu nötigen Vorrichtungen sind dem Fachmann geläufig.

Es ist aber auch möglich, die stabilisierenden Komponenten schon bei der Herstellung des Polyamids, d.h. der Monomermischung, zuzusetzen. Dadurch ist eine sehr gute Durchmischung ohne zusätzlichen Mischvorgang möglich, was Herstellungskosten und -zeiten senkt.

Wird bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Polyamidzusammensetzungen ein Vorkonzentrat der stabilisierenden Komponenten verwendet, so kann dieses Vorkonzentrat in diskontinuierlich arbeitenden Mischnern, die eine sehr gute, homogene Verteilung ermöglichen, hergestellt werden, beispielsweise in einem Buss-Kneter. Üblicherweise werden aber kontinuierliche Mischer verwendet, wie Doppelschraubenextruder oder ZSK-Extruder. Als Matrixmaterial wird dabei üblicherweise dasselbe Polyamid verwendet, das anschließend mit dem Vorkonzentrat vermischt wird. Es ist aber auch möglich, ein anderes Polyamid oder ein anderes Polymer zu wählen.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Die in den folgenden Beispielen getesteten Prüflinge wurden wie folgt hergestellt und getestet:

Herstellung der Prüfkörper:

Die Stabilisatormischungen sowie Ca-Stearat als Gleitmittel wurden mit Polyamid-Granulat vorgemischt und über einen Extruder aufgeschmolzen, homogenisiert, als Strang kontinuierlich abgezogen und granuliert. Hierbei betrug die Cu-Konzentration stets 100 ppm, die Halogenkonzentration ca. 1000 ppm (0,1%) und die Ca-Stearat-Konzentration 0,3%. Nach dem Trocknen wurden aus den Granulaten auf einer

Spritzgießmaschine Norm-Prüfstäbe zur Bestimmung der Schlagzähigkeit (DIN 53453) und der Biegefestigkeit (DIN 53452) hergestellt.

Wärmealterung: DIN 53497, DIN 53446

In Wärmeumlaufschränken wurden die oben beschriebenen Prüfstäbe bei 130, 150 und 165°C solange aufbewahrt und gealtert, bis die Meßwerte bis unter 50% der Ausgangswerte abgefallen waren. Der Zeitraum bis zum Erreichen dieses Zustandes wird als Halbwertzeit bezeichnet und ist ein Maß für die Wärmealterungsstabilität des Polyamids und damit auch für die Wirksamkeit der eingesetzten Stabilisatoren. Da Polyamide unstabilisiert sehr schnell vergilben und versprüden (24 h bei 150°C) ist eine Verwendung ohne Stabilisierung in vielen technischen Anwendungen nicht möglich.

Kriechstromfestigkeit (CTI-Werte):

Es wurden aus den oben beschriebenen Granulaten Prüfplättchen von 3x5 cm und 3 mm Dicke auf der Spritzgießmaschine hergestellt und gemäß der DIN-Norm IEC-112 geprüft.

Farbmessung:

Die Verfärbung der Prüfplättchen wurde optisch beurteilt, zusätzlich wurde die Farbintensität durch die Messung des Helligkeitswerts bestimmt (DIN 6174; DIN 5033, Teil 1-7).

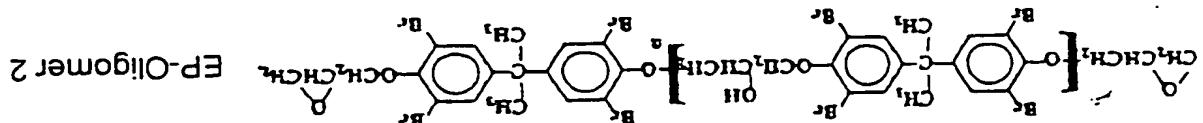
Beispiel 1:

Stabilisierung von PA6 Natur, Wärmealterungsversuche bei 150°C, Vergleichsversuche mit anderen Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogen. Messung der Schlagzähigkeit bis zum Abfall auf den 50% Wert der Ausgangszähigkeit (Halbwertmessung); Messung der Kriechstromfestigkeit (CTI-Wert), Farbe Spritzfrisch und nach Konditionierung.

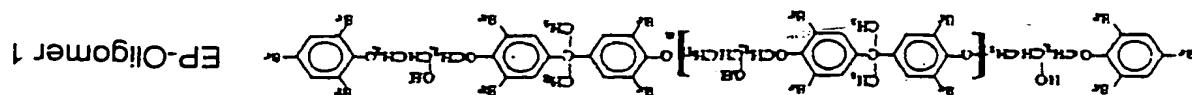
Die Versuche belegen die überlegene Wirkung der erfindungsähnlichen Verwendeten Stabilisatoren, die verbesserte Kriechstromfestigkeit bei gleichzeitiger Verbesserung thermischer Stabilität zur Verfüigung stehen.

Type	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	CTI-Wert	Verarbeitung spritzfrisch	Konditionierung	Verarbeitung nach
1	Vergleich PA6 Natur	24	600	farblos	farblos	
2	Vergleich CuJ/KJ	1100	450	farblos	farblos	hellgrün
3	Vergleich KupferacetatkBr	750	400	farblos	farblos	hellblau
4	Vergleich KupferstearatkJ	800	450	gelblich	gelblich	blaugrün
5	Vergleich TPP-CuCN	700	600	farblos	farblos	
6	Vergleich MBI-CuCl ₂	500	600	gelbstich	gelbstich	
7	Vergleich TPP-CuU/Phosphat 1	1400	600	farblos	fast farblos	
8	Vergleich TPP-CuJ/PDBS	1200	600	farblos	farblos	
9	Vergleich TPP-CuN/Phosphat 1	1400	600	farblos	farblos	
10	Vergleich MBI-CuJ/Phosphat 1	950	600	gelblich	gelblich	
11	Vergleich TPP-CuJ/Teflonwachs	550	600	farblos	farblos	
12	Vergleich TPP-CuJ/TBBA-EP-Oligomer 1	1200	600	farblos	hellblau	
13	Vergleich MBI-CuJ/TBBA-EP-Oligomer 2	1000	600	farblos	hellgelblich	
14	Vergleich TPPBr ₂ -CuJ	1200	600	farblos	hellgrün	
15	Vergleich TPP-CuJ/Chlorparaffin	1100	600	farblos	dunkelgrün	

Table 1



BEBEM



BESM

Typ	spurzitsch	nach Konditionierung	blau-gelb b-Wert	a-Wert	grünn-rot	gelbgelb L-Wert	optisch	Verfarbung	Helligkeit	L-Wert	Verfarbung	optisch	Verfarbung	Helligkeit	L-Wert	b-Wert	blau-gelb	
1	farblois	68,2	farblois	69,3	-3,2	-1,8	farblois	68,3	hellgrün	66,2	-11,7	4,2	farblois	69,1	hellblau	68,2	-1,5	farblois
2	farblois	68,3	hellgrün	66,2	-11,7	4,2	farblois	69,1	hellgrün	65,0	-7,7	2,9	farblois	69,7	farblois	69,8	-3,3	farblois
3	farblois	69,1	hellblau	68,2	-7,8	-1,5	geblütich	67,5	blaugrün	65,0	-7,7	2,9	farblois	69,1	hellblau	69,9	-7,3	farblois
4	geblütich	67,5	blaugrün	65,0	-7,7	2,9	farblois	69,7	farblois	69,8	-3,3	-1,5	farblois	70,2	gelbgelb	69,8	-6,3	farblois
5	farblois	69,7	farblois	69,8	-3,3	-1,5	farblois	67,3	blaugrün	69,3	-7,4	1,5	farblois	69,8	fast farblois	69,3	-3,5	farblois
6	farblois	69,1	hellblau	69,9	-7,3	-3,5	farblois	67,3	blaugrün	69,3	-7,4	1,5	farblois	69,8	fast farblois	69,3	-3,5	farblois
7	farblois	70,2	gelbgelb	69,8	-6,3	0,2	farblois	67,3	blaugrün	69,3	-7,4	1,5	farblois	69,8	fast farblois	71,9	-5,2	farblois
8	farblois	67,3	blaugrün	69,3	-7,4	0,2	farblois	69,2	fast farblois	68,4	-8,8	4,0	farblois	69,7	hellblau	68,4	-8,8	farblois
9	farblois	69,8	fast farblois	69,3	-3,5	0,6	farblois	69,0	fast farblois	69,3	-7,5	-1,2	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	farblois
10	farblois	69,2	fast farblois	71,9	-5,2	0,5	farblois	69,7	hellblau	68,4	-8,8	4,0	farblois	69,0	fast farblois	69,3	-7,5	farblois
11	farblois	69,2	fast farblois	71,9	-5,2	0,5	farblois	69,7	hellblau	68,4	-8,8	4,0	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	farblois
12	farblois	69,0	fast farblois	69,3	-7,5	-1,2	farblois	69,2	fast farblois	69,3	-7,5	-1,2	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	farblois
13	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	3,5	farblois	70,2	hellgrün	69,8	-9,7	4,5	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	farblois
14	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	3,5	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	3,5	farblois	69,3	gelbgelb	69,9	-6,5	farblois

Tab. 1: Farbmessungen an Polyamidpräkörpern

(Fortsitzung)

Beispiel 2:

bei Beispiel 1:

Stabilisierung von PA66 Natur, Warmalterungsversuche bei 165°C, Messungen wie

Table 2

Type	Zusammen-	Halbwerts-	CTI-Wert	Verfärbung	Verfärbung nach Konditionierung
	setzung	zeit (h)		spitfrisch	
Vergleich	PA66 Natur	12	600	farblois	farblois
Vergleich	CuJ/KJ	140	450	farblois	hellgrün
Vergleich	KupferracetatkBr	90	400	farblois	hellblau
Vergleich	KupferstearatKJ	90	450	gelblich	blaugrün
Vergleich	TPP-CuJ	80	600	farblois	blaustrichig
Vergleich	MBl-CuJ	60	600	farblois	gelblich
Vergleich	TPP-CuJ	430	60	farblois	fast farblois
Erfindung	/Phosphat 1		250	600	farblois
Erfindung	TPP-CuJ/PDBS	180	600	farblois	fast farblois
Erfindung	TPP-CuJ/CuN				
Erfindung	/Phosphat 1				
Erfindung	MBI-CuJ/Phosphat 1	170	600	gelblich	gelblich
Erfindung	TPP-CuJ/Tetronwachs	110	600	farblois	farblois
Erfindung	TPP-CuJ/Witon	110	600	farblois	farblois
Erfindung	TPP-CuJ/	180	600	farblois	blaugrün
Erfindung	EP-Oligomer 1				
Erfindung	TPPB ₆ -CuJ	220	600	farblois	hellgrün

Erfindungsgemäße Proben Zeigen wiederum die schon in den Beispielen 1 und 2 aufgezeigten Verbesserungen, insbesondere ist hier aber noch zu sehen, dass erfindungsgemäße Proben eine genügende Verarbeitungsneigung aufweisen.

Type	Zusammensetzung	Halbwertszeit (h)	Verfräbung	Verarbringung nach Konditionierung
Vergleich	PA66 GF30	120	550	farblois
Vergleich	CuJ/KJ	1200	450	gelblich blaugrün
Vergleich	KupferacetatKBr	900	400	braun
Erfindung	TPP-CuJ	1600	550	farblois
Erfindung	Phosphat 1	900	550	farblois
Erfindung	TPP-CuJ	900	550	farblois
Erfindung	Teflonwachs			farblois

Tabelle 3

Stabilisierung von Polyamid 66, verstärkt mit 30% Glasfaseranteil, Wärmefilterungsversuche bei 165°C, Messungen wie in Beispiel 1.

Beispiel 3:

Beispiel 4:

Stabilisierung von PA66 Natur und PA66 GF30 mit Kupferstabilisatoren, Zugabe 100 ppm Kupfer, 1000 ppm Halogenen. Messung der Ausgangs-Schlagzähigkeit: Izod-

Kerbsschlagzähigkeit bei PR66 Natur und Charpy (ungekert) bei PA66 GF30

Table 4

Type	Zusammensetzung	Halbwertszeit bei 165°C (h)	Schlagzähigkeit (kJ/m ²)
Vergleich	PA66 GF30	120	45 (Charpy)
Vergleich	CuJ/KJ	1200	35 (Charpy)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	1600	45 (Charpy)
Vergleich	PA66 Natur	12	5,5 (Izod gekert)
Vergleich	CuJ/KJ	140	4,0 (Izod gekert)
Erfindung	TPP-CuJ/Phosphat 1	430	5,5 (Izod gekert)

Erfindung verbessem.

Auch mechanische Eigenschaften von stabilisierten Polyamiden lassen sich durch die

Type	Zusammensetzung	Extraktmenge (%)	Extraktzusammensetzung
Vergleich/Wasser	PA66 G30	0,3	AH-Salz, Oligomere
Vergleich/Wasser	PA6 Natur	0,4	Caprolactam und Oligomere
Vergleich/Ethanol	CuJ/KJ	0,4	w.o.: KJ, CuJ
Vergleich/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,3	Caprolactam und Oligomere
Vergleich/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,3	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	CuJ/KJ	0,2	w.o.: KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,2	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	CuJ/KJ	0,9	w.o.: KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,6	kein Kupfer oder Halogen
Vergleich/Ethanol	PAn6 GF30	0,6	AH-Salz, Oligomere
Vergleich/Ethanol	CuJ/KJ	0,6	w.o.: KJ, CuJ
Erfindung/Ethanol	TPP-CuJ/PDBS	0,5	kein Kupfer oder Halogen
Erfindung/Ethanol	MBI-CuJ/Phosphat 1	0,5	kein Kupfer oder Halogen

Table 5

Bestimmung der Extraktgehalte nach 16 Stunden Rückfluskochen.
gemäß DIN 53738 Stabilisierung mit 100 ppm Kupfer und 1000 ppm Halogen.
Bestimmung des Extraktgehaltes nach 16 Stunden Rückfluskochen.

Beispiel 5:

Die erfindungsgeräte Versuche demonstrieren, dass verbesserte Kriechstromfestigkeit und erhöhte Dauerempfehlungskette mit den erfindungsgeräten Polyamidzusammensetzungen zusammenhängen werden kann. Auch die gefundenen Verarbeitungsniedrigungen bestätigt.

Erfindungsgeräte Proben zeichnen sich durch erhöhte Kriechstromfestigkeit bei gleichzeitiger Verbesserung mechanischen Eigenschaften nach Lagerung aus.

U.L.: nach Lagerung; Kugeldruckkarte gemessen nach ISO 2039/1; Biegefestigkeit gemessen nach DIN 53456.

Type	Zusammen- setzung	CTI-Wert	Kugeldruck- Biege-	härte festigkeit	härte (nL) Kriechfestig- keit (nL)	
Vergleich	CuJ/KJ/KBr	450	141	276	91	130
Erfindung	TPP-CuJ	550	139	277	96	135
Erfindung	/Phosphat 1					
Erfindung	MBI-CuJ	550	136	274	95	136

Table 6

Beispiel 6:
Hydrolysesetabilisierung von PA66 GF 30, Abfall der mechanischen Werte, (Härte, Biegefestigkeit) nach Lagerung in 100% Glykol, 48 Stunden bei 135°C.

Erfindungsgeräte Proben zeichnen sich durch verbesserte Extraktionsstabilität aus, insbesondere tegen kleine Kupfer- und/oder Halogenverbindungen aus, was im Hinblick auf Anwendung für Elektronikteile sowie im Kosmetik-, Pharmazie- und Lebensmittelbereich von Vorteilhaft ist.

Beispiel 7:

Einsatz zur Herstellung von Polyamidfasern (PA6 und PA66).

Verarbeitungsvorstellungen: Stabilisierung durch 60 ppm Kupfer, 500 ppm Brom durch Zugabe von TTF-CuJ/Phosphat 1 bzw. MBI-CuJ/PDBs.

1. Keine Belagsbildung bei PA66 Faserherstellung, innerhalb 14 Tage keine Unterbrechung, Farbe gleichmäßig ohne Schwankungen.

2. Weiß eingefärbte PA6.12-Monophile: kleine Strukturen, gleichmäßige Farbe.
Im Gegensatz dazu treten bei herkömmlichen Kupfersabilisatoren in der Regel nach 1 bis 2 Tagen Fasermisse durch Ausblühnen (plate out) von Kupferverbindungen auf.

Wärmealterungsbeständigkeit: stabilisiert wie oben

Punktmetrum: bei Messung der Reißdehnung nach 4 Stunden bei 175°C durch die Werte nur um max. 5% abfallen (ASTM Norm).

Ergbnis: In allen Fällen erfüllt

Insbesondere eignen sich emindungsmaße Polyamidzusammensetzungen zur Herstellung von Referencord. Herkömmliche Stabilisatoren werden durch das sogennante ENKA-Verfahren hergestellt. Dabei werden wäßrige Lösungen von Stabilisatoren über Polymidgranulat gesprühlt, die Lösung dringt ein und das Granulat wird danach getrocknet. Ein schwerwiegender Nachteil der aus diesem Granulat hergestellten Referencordmaterialein ist die Anwesenheit wasserlöslicher Kupferverbindungen, die, in Reifen, zu einer Migration in den Reifencord umgebenden Kautschuk neigen. Dies führt zu einer beschleunigten Alterung des Reifens, da Kupfer als Gummidichter, insbesondere gegenüber EPM. Dieser Nachteil tritt bei den emindungsmaßen auf.

1. Stabilisierter Polyamidzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindesstens ein Komplex des Kupfers mit einem Phosphinverbindungen sowie mindesstens eine organische und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung enthalten ist.
2. Stabilisierter Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organische Halogenverbindung eine bromhaltige Verbindung ist.
3. Stabilisierter Polyamidzusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis Kupfer : Halogen 1 : 1,5-15 beträgt.
4. Verwendung mindesstens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung in Kombination mit mindesstens einer organischen Halogenverbindung zur Stabilisierung von Polyamiden.
5. Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten Polyamidzusammensetzung umfassend das Mischen mindesstens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung sowie mindesstens einer organischen Halogenverbindung mit mindesstens einem Polyamid.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens eine Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung und die mindestens eine organische Halogenverbindung in Form eines Masterbatch eingebracht werden.

Patenansprüche

7. Stabilisator Polyamidzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung enthalten ist, wobei Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist.

8. Verwendungs mindestens eines Komplexes des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder einer Mercaptobenzimidazolverbindung welche Halogen-Kohlenstoff-Bindungen aufweist, zur Stabilisierung von Polyamiden.

Zusammenfassung

(Mit Kupferkomplexen und organischen Halogenverbindungen
stabilisierte Polyamidzusammensetzung)

Stabilisierter Polyamidzusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß als Stabilisator mindestens ein Komplex des Kupfers mit einer Phosphinverbindung und/oder Mercaptobenzimidazolverbindung sowie mindestens eine organische Halogenverbindung enthalten ist.

THIS PAGE BLANK (USPTO)